

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 7 日 (07.07.2005)

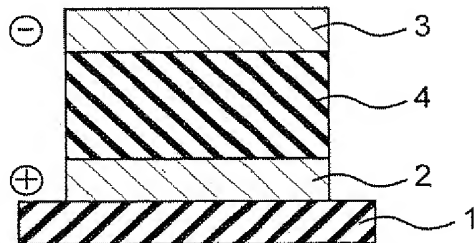
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/061657 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 11/06, H05B 33/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019211
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 22 日 (22.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-427275
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 又賀 駿太郎 (MATAKA, Shuntaro) [JP/JP]; 〒8160904 福岡県大野城市大池 2 丁目 1 7 番 5 号 Fukuoka (JP). 竹中 繁織 (TAKENAKA, Shigeori) [JP/JP]; 〒8113114 福岡県古賀市舞の里 4-2 3-2 1 Fukuoka (JP).
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 磯部 信一郎 (ISOBE, Shinichiro) [JP/JP]; 〒8111351 福岡県福岡市南区屋形原 1 丁目 1 9-2 8-1 2 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SINGLE-LAYER ORGANIC EL DEVICE

(54) 発明の名称: 単層有機 EL 素子



(57) Abstract: Disclosed is an organic EL dye enabling to provide an organic EL device which is capable of emitting a light at a low voltage even when it has a single-layer structure. Also disclosed is an organic EL device using such an organic EL dye. The organic EL dye is represented by the general formula (1): $(Y-L)_nX_m$ wherein x is an n -valent charge-transporting group, Y is a light-emitting group, L is a linking group bonding the charge-transporting group and the light-emitting group, and m and n are respectively an integer not less than 1.

(57) 要約: 単層構造であっても低電圧で発光可能な有機 EL 素子を提供可能な有機 EL 色素及びそれを用いた有機 EL 素子を提供する。一般式

$(Y-L)_nX_m$ (1) で表される有機 EL 色素を用いる。ここで、 X は価数 n の電荷輸送基、 Y は発色基、 L は電荷輸送基と発色基とを結合する連結基、そして m 、 n は 1 以上の整数である。

WO 2005/061657 A1

明 細 書

単層有機EL素子

技術分野

[0001] 本発明は、単層有機EL素子に関する。

背景技術

[0002] 現在、エレクトロニクスデバイスの分野では液晶に代わる次世代の発光材料として有機EL色素の開発が盛んに行われている。有機EL色素は、その分子の集合薄膜に電気を流すことで色素分子自身が発光するものであり、理論上小さな電力で発光させることが可能である。そのため、消費電力の大きな液晶画面の代替を目指したエレクトロデバイス用モニターへの応用と実用化のための研究が急ピッチで行われている。

[0003] 有機EL素子は有機正孔輸送層と有機電子輸送層とを陽極と陰極との間に保持された構造を有しており、有機正孔輸送層及び／又は有機電子輸送層に有機発光色素を含有させ、そこで電極から注入された正孔と電子が再結合し、励起状態から基底状態に緩和する時に発光する。そのため、キャリア輸送と発光の機能を分離した多層構造、例えば、正孔輸送材を含む正孔輸送層と発光層との2層構造（例えば、非特許文献1）、又はこれに電子輸送材を含む電子輸送層を追加した3層構造としたパネルを作製することにより、正孔と電子の再結合の効率を高め、10V程度の低電圧で発光させている。しかしながら、かかる有機EL素子の場合、その機能上図6に示すように、正孔輸送層と電子輸送層である発光層の界面で主に発光が行われるため、十分な発光効率を得難いという欠点がある。

また、素子構造を多層構造とすると、複数の製膜工程において精密に膜厚制御を行うとともにピンホールフリーの膜を形成する必要があり、素子製造に要する時間とコストが増大するという問題がある。

これに対し、素子構造を単層構造とすれば、より低コストで製造できる可能性がある。そこで、単層構造の素子としては、例えば、正孔輸送能と電子輸送能の両方を有する有機化合物を用いた有機EL素子が提案されているが（特許文献1）、駆動電圧

も20Vと高く、また発光輝度も十分でない。

特許文献1:特開平2-210790号公報

非特許文献1:C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., 51, (12), 21, September, 1987, 913-915)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、単層構造であっても低電圧で発光可能な有機EL素子を提供することを目的とする。

本発明者らは、従来の単層有機EL素子の薄膜構造を鋭意研究の結果、単に正孔輸送能と電子輸送能の両方を有する有機化合物を結合させるだけでは十分でなく、図5で示すように、電荷輸送能を有する有機化合物をコアとして発光機能を有する有機化合物で挟持することにより正孔と電子が全体に分散され、低い駆動電圧でしかも十分な発光輝度が得られることを見出した。

課題を解決するための手段

[0005] すなわち、本発明の有機EL色素は、一般式 $(Y-L)_nX_m(1)$ で表される化合物であり、Xは価数nの電荷輸送基、Yは発色基、Lは電荷輸送基と発色基とを結合する連結基、そしてm及びnは1以上の整数である。

上記組み合わせとして、 $(Y-L)_nX_m$ は
m及びnが1の Y_1-L-X となる。

mが1でnが2となると、 $Y_1-L-X-L-Y_1$ だけでなく、

$Y_1-L-X-L-Y_2$ 、

$Y_1-L-X-L-Y_1$ 、

$Y_1-L-X-L-Y_2$ が製造可能である。

mが1で、nが3となる $(Y_1-L)_3-X$ も製造可能である。

また、n=mの時上記一般式は $(Y-L-X)_n$ と示すことができ、

$Y_1-L-X-L-Y_1-L-X-L-Y_1$ 、

$Y_1-L-X-L-Y_1-L-X-L-Y_1$

等を製造可能である。

また、上記製造例は電荷輸送基をコアとして発色基で挟むように形成したが、発色基をコアとして電荷輸送基で、正孔輸送基または電子輸送基で挟むか正孔輸送基と電子輸送基で挟むようにしてもよい。

[0006] 本発明の有機EL色素が低電圧で発光する理由は明らかではないが、電荷輸送基の存在により発光層の導電性が向上するとともに、電荷輸送基の付近に正孔又は電子が集まる結果、正孔と電子との再結合の効率が高くなることが考えられる。

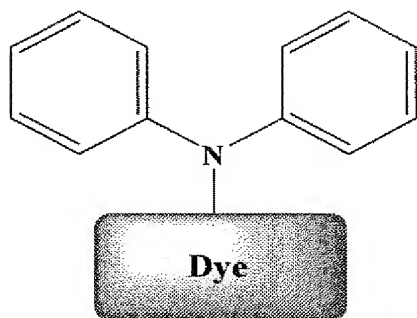
これにより、多層構造とすることなく、図1に示すように基板1上に陽極2を介して発光層4を積層し、その上に陰極3を設けることにより、有機EL色素を含む単層構造においても低電圧で発光させることが可能となる。しかしながら、必要に応じてさらに正孔注入層5(図2)、電子注入層6(図3)、または両注入層5および6を設ける(図4)ようにしてもよい。

[0007] また、上記Xが正孔輸送基である場合、その正孔輸送基には単環又は多環芳香族基を用いることができる。その正孔輸送基には、アントラセン基、フェナントレン基、ピレン基、フルオレン基、そしてビフェニレン基から成る群から選択されたいずれか1種を用いることができる。さらに、3級アミン基を有する正孔輸送基を用いることもできる。

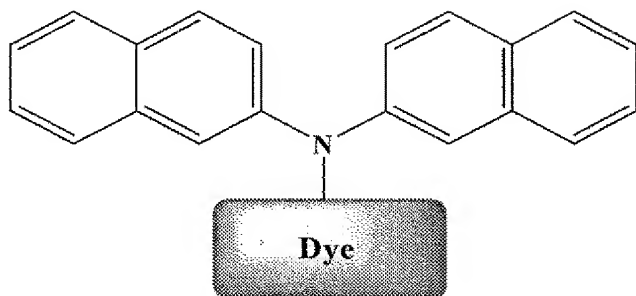
[0008] また、上記Yが電子輸送基である場合、その電子輸送基にはヘテロ原子を含む単環又は多環芳香族基を用いることができる。さらに、その電子輸送基には、ナフタレンジイミド基又はフェニルジイミド基を用いることができる。

ナフタレンジイミドなどのアクセプターをコアとしたものは複素環骨格を有するものだと電子を集結させ、効率は落ちる傾向にある。この際、色素構造にジフェニルアミンなどのホール輸送部位を連結したものは効率がよく、電子と正孔を集結させる。

[0009] [化1]

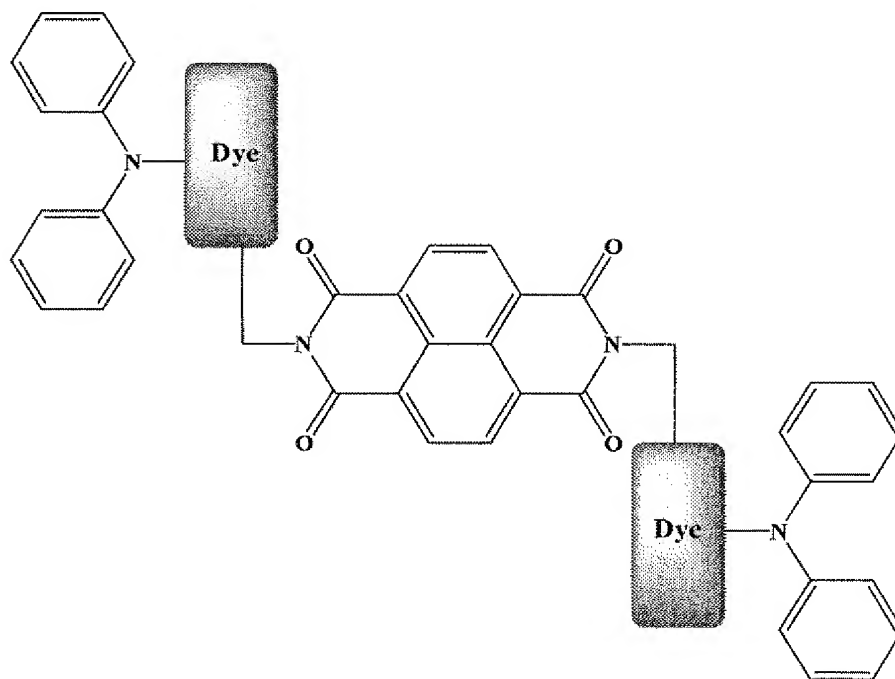


[0010] [化2]



[0011] このような構造を有する色素を用いることでナフタレンジイミドをコアとした化合物は効率よく正孔と電子を分子の周りに集結させることができ、発光効率も向上させることができる。

[0012] [化3]



[0013] また、上記Lには、一般式 $A_1-R_1-A_2$ (2)なるものを用いることができる。ここで、 A_1 は上記電荷輸送基と結合する第1結合基、 A_2 は上記発色基と結合する第2結合基、そして R_1 は第1結合基と第2結合基を連結するスペーサ基である。

[0014] また、上記 R_1 には、アルキレン基又は主鎖にヘテロ原子を含むアルキレン基を用いることができる。

[0015] また、上記 A_1 には、ヘテロ原子を用いることができる。さらに、上記 A_2 には、置換又は未置換のアルキル基、エーテル基、チオエーテル基、置換又は未置換のイミノ基、アミド基、そしてエステル基からなる群から選択されたいずれか1種を用いることができる。

[0016] また、本発明の有機EL素子は、一对の電極間に挟持された単層の有機層を有し、該有機層が上記一般式(1)で表される有機EL色素を含有してなることを特徴とするものである。

発明の効果

[0017] 本発明の有機EL色素を発光層に用いることにより、単層構造であっても、多層構造の素子と同等あるいはそれ以上の低電圧で発光する有機EL素子を提供すること

が可能となる。これにより、製造工程がより簡略化させ、より低コストの有機EL色素を作製することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]本発明に係る単層有機EL素子の概念図、
[図2]本発明に係る単層有機EL素子の発光層のプラス側に正孔注入層を設けた概念図、
[図3]本発明に係る単層有機EL素子の発光層のマイナス側に電子注入層を設けた概念図、
[図4]本発明に係る単層有機EL素子の発光層のプラス側に正孔注入層を、マイナス側に電子注入層を設けた概念図、
[図5]本発明の単層有機EL素子の機能説明図、
[図6]従来の有機EL素子の機能説明図、
[図7]発光試験の結果を示す写真であり、(a)、(b)、(c)、(d)は、それぞれ印加電圧が3.6V、4.5V、7.7V、9.0Vの例を示す。

符号の説明

- [0019] 1 基板
2 陽極
3 陰極
4 発光層
5 正孔注入層
6 電子注入層

発明を実施するための最良の形態

- [0020] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の特に好ましい有機EL色素は、一般式 $(Y-L)_n X$ (1)で表される化合物であり、Xは価数nの電荷輸送基、Yは発色基、Lは電荷輸送基と発色基とを結合する連結基、そしてnは1以上の整数である。

- [0021] 電荷輸送基には、電極からの電荷の注入の効率を高めること、そして注入された電荷を効率良く移動させるための高い電荷移動度が必要とされる。

電荷輸送基に正孔輸送基を用いる場合、正孔輸送基には、単環又は多環芳香族基を用いることができる。好ましくは多環芳香族基、さらに好ましくは平面性を有し、より電子供与性の大きい縮合芳香族基を用いることができる。具体例を挙げれば、アントラセン基、フェナントレン基、ピレン基、フルオレン基、そしてビフェニレン基から成る群から選択されたいずれか1種、さらに好ましくはアントラセン基、フェナントレン基又はピレン基を用いることができる。

なお、正孔輸送基の価数 n は、好ましくは1から4、より好ましくは2である。

[0022] また、正孔輸送基には、3級アミン基($-N(Ar_1)(Ar_2)$)を有するものを用いることもできる。3級アミン基が電子供与性を有しているため、正孔輸送性(正孔移動度)が向上するからである。ここで、 Ar_1 、 Ar_2 は、それぞれ独立に置換又は無置換の単環又は多環芳香族基である。

3級アミン基を有する正孔輸送基の具体的構成は、例えば、正孔輸送基の価数が少なくとも2価であり、置換部位の1つが3級アミン基であり、残部の置換部位は連結基を介して発色基と結合する。又は置換部位の1つが連結基を介して結合した3級アミン基であり、残部の置換部位は連結基を介して発色基と結合する。

[0023] 電荷輸送基に電子輸送基を用いる場合、電子輸送基には、ヘテロ原子を含む単環又は多環芳香族基を用いることができる。好ましくはヘテロ原子を含む多環芳香族基、さらに好ましくはヘテロ原子を有し平面性を有するとともに電子受容性の大きい縮合芳香族基を用いることができる。具体例を挙げれば、ナフタレンジイミド基又はフェニルジイミド基、さらに好ましくはナフタレンジイミド基を用いることができる。なお、ナフタレンジイミド基には、1,8,4,5-ナフタレンジイミドと2,3,6,7-ナフタレンジイミドが含まれる。

なお、電子輸送基の価数 n は、好ましくは1から4、より好ましくは2である。

[0024] 連結基には、一般式 $A_1-R_1-A_2$ (2)で表される化合物を用いることができる。ここで、 A_1 は上記電荷輸送基と結合する第1結合基、 A_2 は上記発色基と結合する第2結合基、そして R_1 は第1結合基と第2結合基を連結するスペーサ基である。

具体例として、スペーサ基にはアルキレン基又は主鎖にヘテロ原子を含むアルキレン基を用いることが好ましい。アルキレン基には、メチレン基、エチレン基、トリメチレン

基を用いることが好ましい。また、主鎖にヘテロ原子を含むアルキレン基としては、エチレンオキサイド基を用い、繰り返し数を1から2とすることが好ましい。この他、スペーサ基には、アルケン、アルキンなどの不飽和結合を有するものでも良く、この場合、末端の色素と電荷輸送基とのスタッキングを防止する効果が高い。更に、電荷輸送基に直接アルケン、アルキンなどの不飽和基を結合させることで、電荷輸送基と末端の色素とを平面に固定することも可能である。

[0025] また、第1結合基にはヘテロ原子、好ましくは酸素原子、窒素原子を用いることができる。また、第2結合基には置換又は未置換のアルキル基、エーテル基、チオエーテル基、置換又は未置換のイミノ基、アミド基、そしてエステル基からなる群から選択されたいずれか1種を用いることが好ましい。

[0026] ここで、連結基の役割について説明する。

連結基は、第1結合基と第2結合基とにより、発色基と電荷輸送基との連結を確保する。さらに、スペーサ基の存在は、発色基と電荷輸送基との物理的距離を確保して、発色基と電荷輸送基の分子骨格の選択の自由度を確保する一方、発色基と電荷輸送基とのスタッキングを抑制して発色基の発光波長の変化あるいは発光強度の低下を防止する。さらに、第1結合基にヘテロ原子を用いることは、電荷輸送基と発色基との間の共役や電子共鳴を阻害して発色基の発光波長の変化あるいは発光強度の低下を防止する効果も有する。

また、第1結合基にヘテロ原子を用いると、分子全体をより剛直な構造とすることができるので、スタッキングをさらに抑制することができる。さらに、通電時の発熱による構造変化を抑制して耐熱性を向上させることもできる。

[0027] 発色基には、例えば、テトラフェニルブタジエンやペリレン等の多環芳香族化合物、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、クマリン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、アクリドン誘導体、キナクドリン誘導体、スチルベン誘導体、オキサゾロピリジン誘導体、イミダゾール誘導体、オキサ(チア)ジアゾロピリジン誘導体、チアジアゾール誘導体、そしてテトラフェニルチオフエン誘導体等を用いることができる。

[0028] 上記発色基の具体例としては、多環芳香族化合物として、ルブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、デカサイクレン、コロネン、テトラフェニルブタジ

エン、テトラフェニルシクロブタジエン、ペンタフェニルシクロブタジエンを挙げることができる。

シクロペンタジエン誘導体としては、1, 2, 3, 4-テトラフェニル-1, 3-シクロペンタジエン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフェニル-1, 3-シクロペンタジエンを挙げることができる。

オキサジアゾール誘導体としては、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4'-ビフェニル)1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)1, 3, 4-オキサジアゾールを挙げることができる。

クマリン誘導体としては、クマリン1, クマリン6, クマリン7, クマリン30を挙げることができる。

ジスチリルピラジン誘導体としては、2, 5-ビス-(2-(4-ビフェニル)エテニル)ピラジン、2, 5-ビス-(4-エチルステリル)ピラジン、2, 9-ビス-(4-メトキシステリル)ピラジンを挙げることができる。

アクリドン誘導体としてはアクリドンおよびその誘導体を挙げることができる。

キナクドリン誘導体としてはキナクドリンおよびその誘導体を挙げることができる。

スチルベン誘導体としては、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニルを挙げることができる。

オキサゾロピリジン誘導体、イミダゾール誘導体、オキサ(チア)ジアゾロピリジン誘導体、チアジアゾール誘導体、テトラフェニルチオフエン誘導体は明細書中に一般式で記載したものを使用することができる。

[0029] 好ましい発色基と電荷輸送基との組合せは、電荷輸送基が正孔輸送基(電子供与性基)である場合、発色基は電子受容性基を有する色素である。また、電荷輸送基が電子輸送基(電子受容性基)である場合、好ましい発色基は電子供与性基を有する色素である。また、電荷輸送基に連結される発色基の数は、電荷輸送基の電荷輸送性の高低によるが、通常、電荷輸送基の電子供与性又は電子受容性とのバランスをとるため、電荷輸送基1分子当たり2分子以上、より好ましくは2分子である。

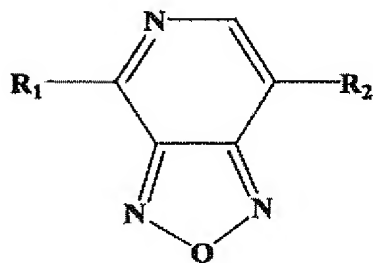
[0030] アントラセンなどのドナー性を有する化合物をコアとする場合は、ほとんどの色素がアクセプターであるので、多くの組み合わせを形成することができる。他方、ナフタレ

ンジイミドなどアクセプターの場合も同様で、分子の周りに電子を集結させるため、多くの組み合わせが使用可能である。特に、アントラセンなどのドナー性化合物をコアとした場合、複素環骨格を有する色素骨格であれば可能である。ハロゲン原子を有する色素なども同様に使用可能である。

[0031] 本発明に用いる好ましい発色基としては、以下のものを挙げることができる。

1. 以下の一般式で表されるオキサゾロピリジン誘導体

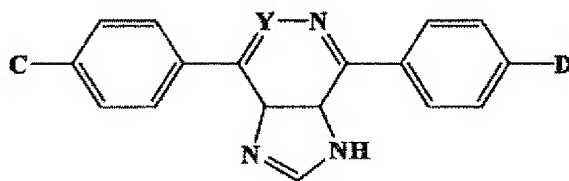
[0032] [化4]



(式中、 R_1 と R_2 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。)

[0033] 2. 以下の一般式で示されるイミダゾール誘導体

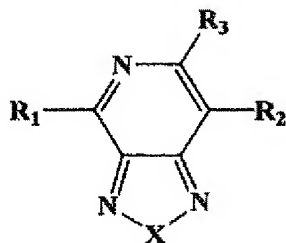
[0034] [化5]



(式中、C、Dは、カルボキシル基を含む、他の置換基を有してもよい芳香族炭化水素基または複素環基またはヘテロ原子を環内に含む芳香族基を示し、CとDは同じでも異なってもよい。Yは、カルボキシル基を有していてもよい炭素原子を示す。)

[0035] 3. 以下の一般式で示されるオキサ(チア)ジアゾロピリジン誘導体

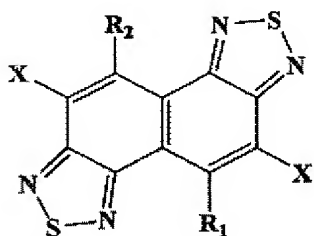
[0036] [化6]



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示し、Xは置換基を有していてもよい窒素原子、置換基を有していてもよい硫黄原子、置換基を有していてもよい酸素原子または置換基を有していてもよいセレン原子を示し、 R_3 は水素原子、シアノ基、カルボキシ基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよいエステル基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または置換基を有していてもよい複素環基を示す。)

[0037] 4. 以下の一般式で示されるチアジアゾール誘導体

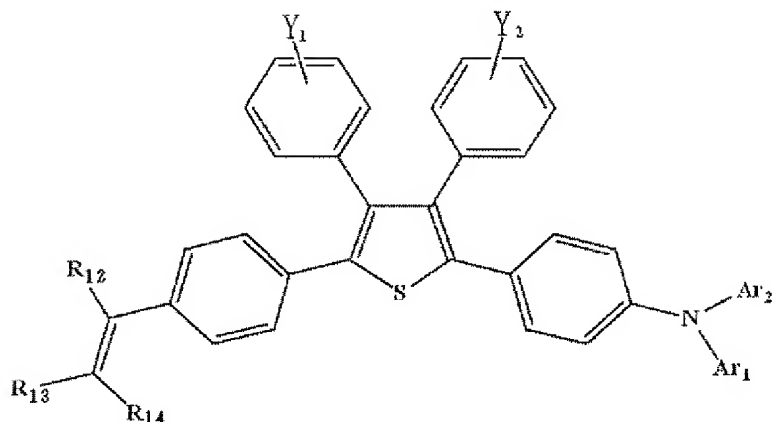
[0038] [化7]



(式中、 R_1 および R_2 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアルコキシスルホン基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または置換基を有していてもよい複素環基を示し、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基またはヒドロキシ基を示す。)

[0039] 5. 以下の一般式で示される2,3,4,5-テトラフェニルチオフェン誘導体1

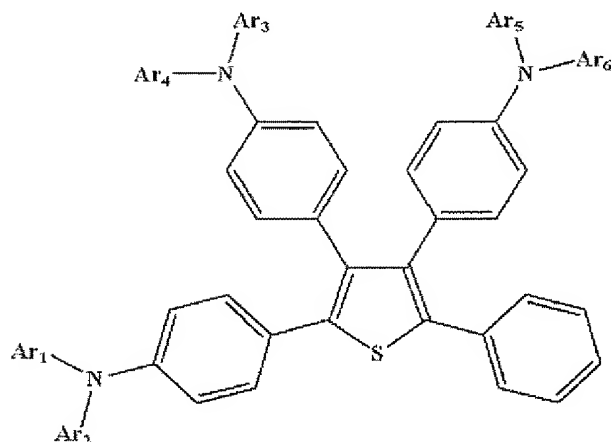
[0040] [化8]



(式中、R₁₂、R₁₃、R₁₄はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、Ar₁およびAr₂は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、Ar₁とAr₂は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい、を表し、Y₁およびY₂は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基、あるいは置換または未置換のアミノ基を表す。)

[0041] 6. 以下の一般式で示される2,3,4,5-テトラフェニルチオフエン誘導体2

[0042] [化9]



(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄はそれぞれ独立に、置換または未置換のアリール基を表し、さらに、Ar₁とAr₂、Ar₃とAr₄およびAr₅とAr₆は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形

成していても良い。)

[0043] 以下、本発明の有機EL素子の構成について説明する。

本発明の有機EL素子は、図1に示すように、基体1／陽極2／発光層4／陰極3の構成を有し、有機層は発光層4のみの単層構造である。

[0044] 基体は素子を支持する役割を果たし、透明の基板を用いることができる。透明な基板には、例えば、ガラスや透明プラスチックシート等を用いることができる。

[0045] 陽極には、仕事関数の大きい(約4eV以上)金属、合金又は導電性酸化物からなる電極材料を用いることができる。具体例としては、金、白金、パラジウム、酸化インジウム、酸化スズインジウム(ITO)、酸化スズ等を用いることができる。これらの電極材料を蒸着法やスパッタリング法により基体上に形成することができる。なお、これらの電極材料を単独又は複数使用して多層構造とすることもできる。

また、陽極の厚さは、5～1000nm、好ましくは10～500nmである。

[0046] 陰極には、仕事関数の小さな金属を用いることができる。例えば、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀又はそれらの合金を用いることができる。これらの電極材料を蒸着法やスパッタリング法により形成することができる。なお、これらの電極材料を単独又は複数使用して多層構造とすることもできる。

また、陰極の厚さは、5～1000nm、好ましくは10～500nmである。

[0047] 発光層は、本発明の有機EL色素を真空蒸着法等の物理的製膜法を用いても製膜しても良く、又は有機EL色素とバインダー樹脂を含む溶液を用いて塗布する化学的製膜法も用いることができる。発光層の厚さは、5～300nm、より好ましくは10～150nmである。

実施例

[0048] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、当業者ならば本発明の記載に基づき、公知方法を用いて各種の有機EL色素を合成することができる。

本実施例で用いた有機EL色素は、以下の方法により合成した。

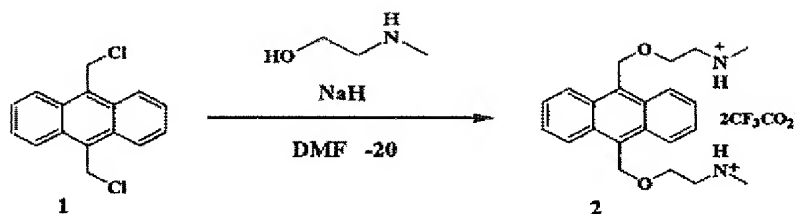
合成例1.

(正孔輸送基にアントラセン基を用いた有機EL色素の合成)

(1) アントラセン四級塩2の合成

アントラセン四級塩2は、以下のスキーム1に従い合成した。

[0049] [化10]



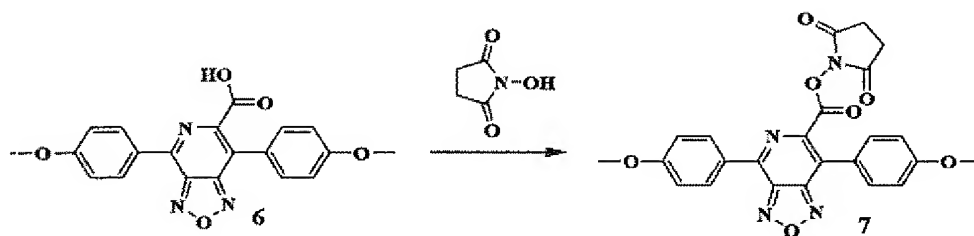
Scheme 1

[0050] すなわち、N-メチルエタノールアミン 2.06 g (27.0 mmol)を200 mL三口フラスコで無水DMF 90 mLに溶解した。その後-15℃まで冷却し、60% NaH 1.08 g (27 mmol)を0.5hかけて添加した。添加後-15℃で1時間撹拌した。その後、9,10-ビス(クロロメチル)アントラセン(1) 3.00 g (13.5 mmol)を結晶のままゆっくりと添加した。添加終了から1時間後-10℃まで上昇させ、終夜撹拌を行った。反応終了後、DMFを減圧下留去し、残渣を塩化メチレン200 mLに溶解し不溶分を濾過した。これに水50 mLを加え、撹拌しながらpHが酸性を示すまでTFAを添加した。15分静置した後二層を分離した。この操作を2回行い、水相を濃縮したあと凍結乾燥し、2を 2.43 g、収率33%で得た。

(2) 発色基7の合成

発色基7は、以下のスキーム2に従い合成した。

[0052] [化11]



Scheme 2

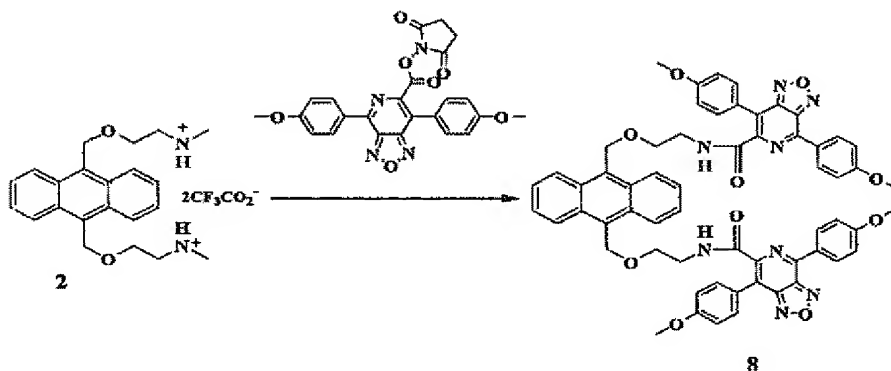
[0053] 50 mL 三口フラスコでオキサジアゾロピリジンカルボン酸 1.0 g (0.0026 mol)とN-ヒドロキシスクシンイミド0.30 g (0.0026 mol)をDMF 20mLに溶解した。これにN, N'-ジ

シクロヘキシルカルボジイミド 0.54 g (0.0026 mol)を30分かけて滴下した。滴下後、室温で30時間攪拌した。減圧下、DMFを留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム)で単離精製し、オキサジアゾロピリジン活性エステル体 7 を 0.76 g、収率62%で得た。

[0054] (3) 有機EL色素8の合成

有機EL色素8は、以下のスキーム3に従い合成した。

[0055] [化12]



Scheme 3

[0056] すなわち、30 mLの三口フラスコで5 0.35 g (0.26 mmol)、色素 7 0.22 g (0.57 mmol)をDMF 15 mLに溶解した。これにトリエチルアミン79 μ L (2.2 eq.)を添加し、室温で3時間攪拌した。その後、DMFを減圧下留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;クロロホルム:メタノール=10:2)にて単離し、8 を228 mg、収率82%で得た。

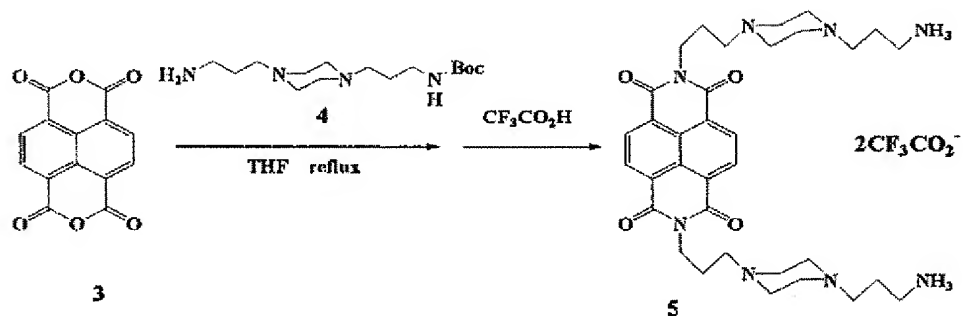
[0057] 合成例2.

(電子輸送基にナフタレンジイミド基を用いた有機EL色素の合成)

(1) ナフタレンジイミド四級塩5の合成

ナフタレンジイミド四級塩5は、以下のスキーム4に従い合成した。

[0058] [化13]



Scheme 4

[0059] すなわち、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物 4.6 g (17.3 mmol)、4 12.0 g (39.9 mmol)を300 mL三口フラスコで無水THF 150 mLに溶解した。その後加熱還流し23時間攪拌した。冷却後、30 mLのクロロホルムを加え濾過した。濾液にメタノール200 mLを加えると沈殿物が析出するのでこれを濾過した。濾液を濃縮し、残渣をメタノールに溶解し水で沈殿させた。沈殿物を乾燥し、5を4.82 g、収率34%で得た。

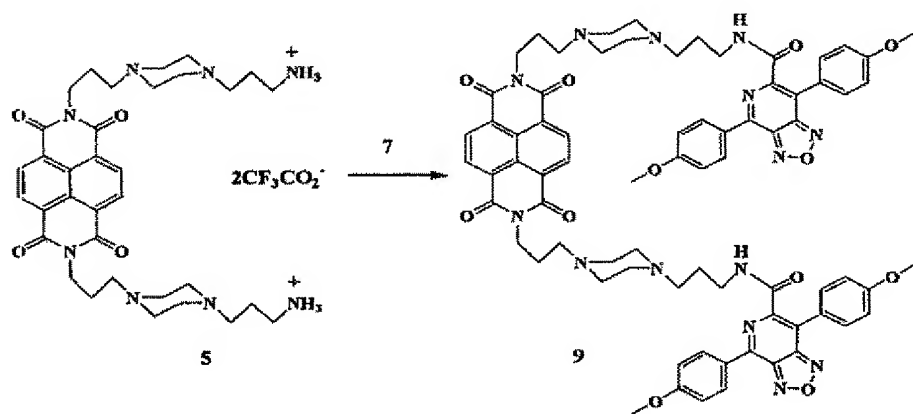
[0060] (2)発色基7の合成

発色基7は、合成1の方法により合成したものをを用いた。

[0061] (3)有機EL色素9の合成

有機EL色素9は、以下のスキーム5に従い合成した。

[0062] [化14]



Scheme 5

[0063] すなわち、30 mLの三口フラスコで2.016 g (0.26 mmol)、色素7 0.22 g (0.57 mmol)

L)をDMF 15 mLに溶解した。これにトリエチルアミン79 μ L (2.2 eq.)を添加し、室温で3時間攪拌した。その後、DMFを減圧下留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;クロロホルム:メタノール=10:2)にて単離し、9を180 mg、収率51%で得た。

[0064] 実施例1.

(正孔輸送基を有する有機EL素子の作製)

陽極にITO、そして陰極にアルミニウムを用いた単層構造の素子を以下の手順により作製した。

実験No.1

有機EL色素8 20-50mgを昇華パネルに計量した後、電極に固定した。ITO電極を形成したガラス板(15mm×15mm)を蒸着装置ULVAC VPC-260にセットし、拡散ポンプにて系内を減圧した(5×10^{-5} torr)。所定の真空度に到達するまで約3時間を要した。系内が 5×10^{-5} torrになったところで250V / 40-65Aの電流によって加熱し、色素層の膜厚が30nmになるまで蒸着を行った(蒸着速度は3 Å/s)。所定の蒸着膜に到達したら電源を切断し、その後30分間減圧した。その後、減圧を解除しアルミニウムを電極にセットし、拡散ポンプで減圧を開始した。系内が 5×10^{-5} torrになったところで250V / 55-75Aの電流によって加熱し200nmの膜厚になるまで蒸着を行った(蒸着速度は20 Å/s)。膜厚が120nmになったら電源を切断し、蒸着装置を冷却した。冷却後ゆっくりと減圧を解除した。蒸着装置を開け、素子を取り出した。予め、乾燥剤を入れたサンプル瓶の口にエポキシ接着剤で素子の蒸着面を接着した。

[0065] 実験No.2及び3

有機EL色素8を用い、実施No.1と同様の方法により、色素層の膜厚45nm、75nmの素子(それぞれ実施No.2と3)を作製した。

[0066] (発光試験)

電流発生装置には、AND 製の AD-8713 Dual DC POWER SUPPLYを用いた。

素子のアルミニウム電極側にマイナス、ITO電極側にプラスを接続した。上限電流を1.5Aに設定し、可変電圧つまみでゆっくりと電圧をかけ、発光試験を行った。結果を表1に示す。実験No.1-3の検体は各6サンプル、合計18サンプルを作製した。な

お、照度は印加電圧が9Vの時の値であり、6サンプルの平均値である。

[0067] [表1]

実験 No.	発光膜の厚さ (nm)	Al層の厚さ (nm)	起動電圧 (V)	電流 (A)	照度 (cd/cm ²)
1	30	200	3.6-4.3	0.04-0.12	1000
2	45	200	6.5-6.8	0.07-0.14	1300
3	75	200	8.3-8.7	0.10-0.16	1400

[0068] 発光試験で、発光層の膜厚が30nmの素子の発光を写真撮影した(図7)。図1中、(a)、(b)、(c)、(d)は、それぞれ印加電圧が3.6V、4.5V、7.7V、9.0Vの結果を示す。作製したパネルは3.6Vの低電圧から発光を始めた。多層構造の有機EL素子でエネルギー効率が良いとされる素子は約3-5Vで発光するとされている。これに対し、本発明の有機EL素子は、単層構造として初めて、多層構造と同等以上の低電圧で発光することができた。そして印加電圧を上げるにつれ照度も向上した。

[0069] 実施例2.

(電子輸送基を有する有機EL色素の合成)

有機EL色素9 50mgを用い、実施例1と同様の方法により発光層の膜厚が50nmの単層構造の素子を作製し、さらに発光試験を行った。結果を表2に示す。起動電圧は実施例1の場合と比較すると高いが、10V以下で黄緑色に発光した。なお、照度は印加電圧が(9V)の時の値であり、6サンプルの平均値である。

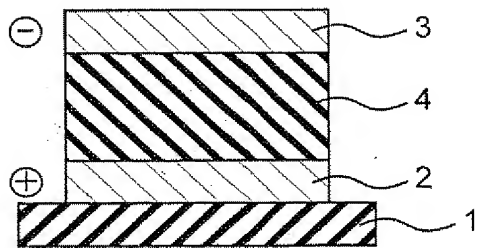
[0070] [表2]

発光膜の厚さ (nm)	Al層の厚さ (nm)	起動電圧 (V)	電流 (A)	照度 (cd/cm ²)
50	200	9.0-9.7	0.05-0.10	1000

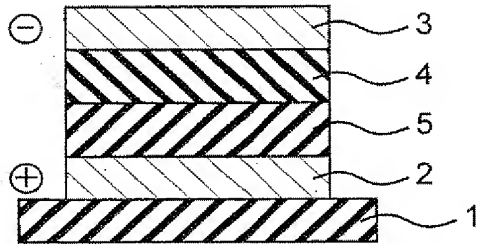
請求の範囲

- [1] 一般式: $(Y-L)_nX_m$ で表される発光基Yと電荷輸送基Xとを連結してなる有機EL色素を含む発光層を備える有機EL素子。
(但し、式中、Xは電荷輸送基を示し、アントラセン基、フェナントレン基、ピレン基、フルオレン基、そしてビフェニレン基から成る群から選択された正孔輸送基またはヘテロ原子を含む単環又は多環芳香族基である電子輸送基であって、Yは発色基を示し、多環芳香族化合物、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、クマリン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、アクリドン及びその誘導体、キナクドリン及びその誘導体、スチルベン誘導体、オキサゾロピリジン誘導体、イミダゾール誘導体、オキサ(チア)ジアゾロピリジン誘導体、チアジアゾール誘導体、テトラフェニルチオフェン誘導体から選ばれる1種である。
また、Lは電荷輸送基と発色基とを結合する連結基を示す。mおよびnは1以上の整数である)。
- [2] 上記電子輸送基が、ナフタレンジイミド基又はフェニルジイミド基である請求項1に記載の有機EL素子。
- [3] 上記Lが、一般式 $A_1-R_1-A_2$ (2) で表される請求項1に記載の有機EL素子(但し、 A_1 は上記電荷輸送基と結合する第1結合基でヘテロ原子からなり、 A_2 は上記発色基と結合する第2結合基で、置換又は未置換のアルキル基、エーテル基、チオエーテル基、置換又は未置換のイミノ基、アミド基、そしてエステル基からなる群から選択されたいずれか1種からなり、そして R_1 は第1結合基と第2結合基を連結するスペーサ基でアルキレン基又は主鎖にヘテロ原子を含むアルキレン基からなる)。

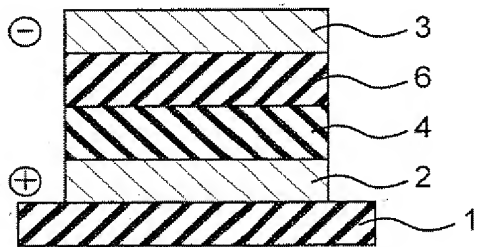
[図1]



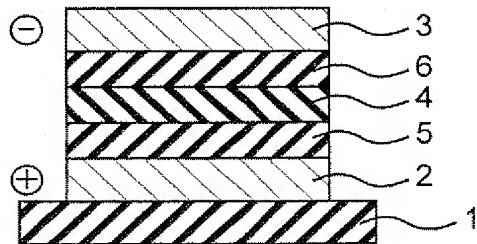
[図2]



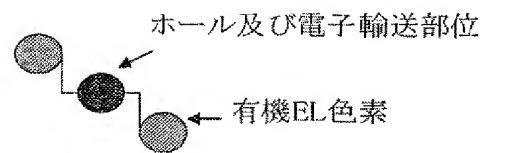
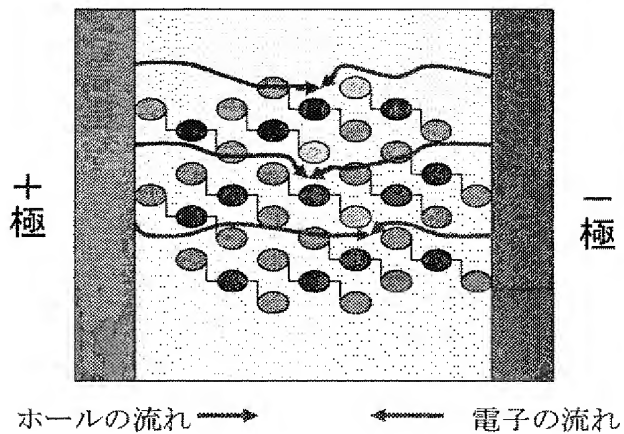
[図3]



[図4]



[図5]

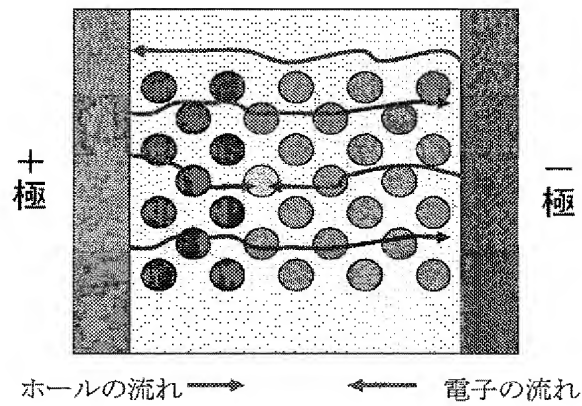


一分子内に電子ドナーと有機ELが存在



単層パネルの作成が可能である

[図6]

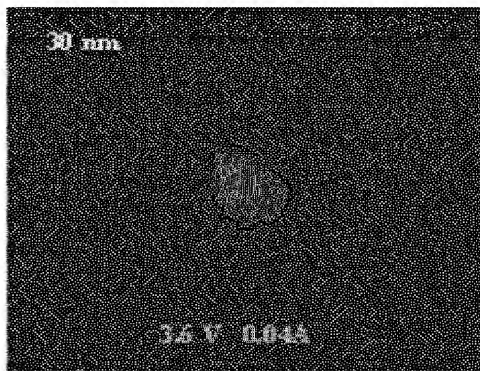


- ホールと電子の衝突により発光したEL色素
- 発光層(有機EL色素)
- ホール輸送層(電子ドナー)

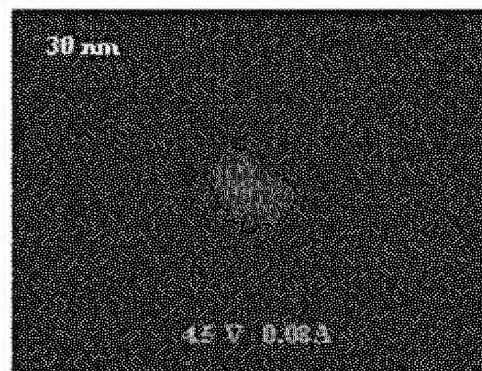
少なくとも発光層とホール輸送層の2層の蒸着が必要になる

[図7]

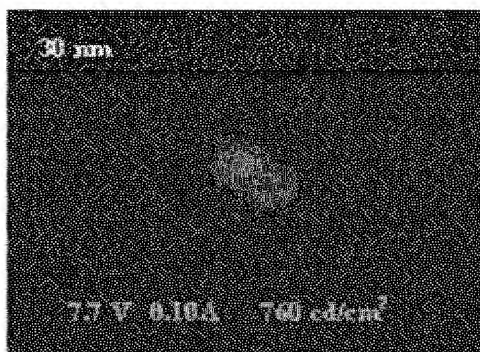
a.



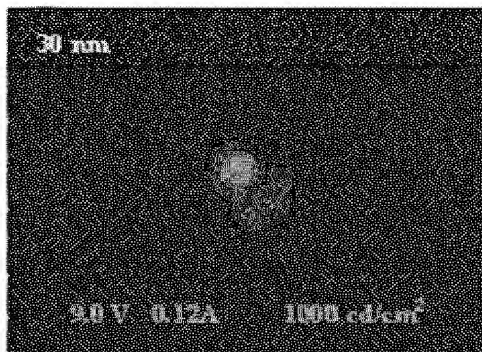
b.



c.



d.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-509832 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 24 July, 2001 (24.07.01), & US 6103446 A1 & US 6146809 A1 & US 2001/0016269 A1 & EP 963424 A1 & EP 963425 A1 & EP 963426 A1 & EP 968253 A1 & EP 963426 A1 & WO 98/033866 A1	1, 2
X	JP 2003-217856 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 July, 2003 (31.07.03), Claims; Par. Nos. [0037] to [0040], [0106] (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 March, 2005 (25.03.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019211

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-356489 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Claims; Par. Nos. [0025] to [0031], [0057] to [0072] (Family: none)	1
X	JP 11-144526 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 May, 1999 (28.05.99), & US 2001/0004107 A1 & EP 915144 A1	1
P, A	JP 2004-224774 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 August, 2004 (12.08.04), Claims (Family: none)	1-3
A	JP 2003-342325 A (Nippon Hoso Kyokai), 03 December, 2003 (03.12.03), & US 2003/0091862 A1 & EP 1424350 A1 & WO 03/018653 A1	1-3
A	JP 10-101738 A (Bayer AG.), 21 April, 1998 (21.04.98), & US 6114463 A1 & EP 825207 A3	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06、H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06、H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-509832 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 2001.07.24 & US 6103446 A1 & US 6146809 A1 & US 2001/0016269 A1 & EP 963424 A1 & EP 963425 A1 & EP 963426 A1 & EP 968253 A1 & EP 963426 A1 & WO 98/033866 A1	1, 2
X	JP 2003-217856 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.07.31、特許請求の範囲、【0037】～【0040】、【0106】(ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.03.2005

国際調査報告の発送日

26.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4 V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-356489 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.12.13、特許請求の範囲、【0025】～【0031】、 【0057】～【0072】 (ファミリーなし)	1
X	J P 11-144526 A (大日本印刷株式会社) 1999.05.28 & US 2001/0004107 A1 & EP 915144 A1	1
P A	J P 2004-224774 A (三菱レイヨン株式会社) 200 4.08.12、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
A	J P 2003-342325 A (日本放送協会) 2003.12.03 & US 2003/0091862 A1 & EP 1424350 A1 & WO 03/018653 A1	1-3
A	J P 10-101738 A (ハイエル・アクチェンゲゼルシャフト) 1998.0 4.21 & US 6114463 A1 & EP 825207 A3	1-3